

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

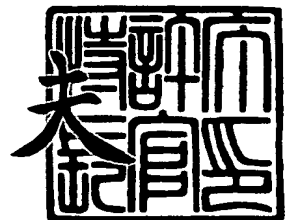
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 3]

出 願 人 パイオニア株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 57P0136

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31
H01L 51/00
H01L 29/786
H01L 21/336

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パイオニア株式会社 総合研究所内

【氏名】 大田 悟

【特許出願人】

【識別番号】 000005016

【氏名又は名称】 パイオニア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100116182

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 照雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 110804

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108677

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機トランジスタの製造方法および有機トランジスタ

【特許請求の範囲】

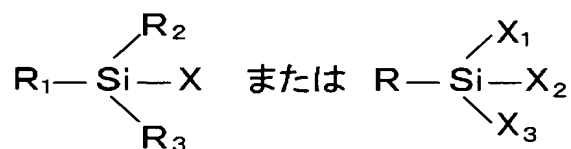
【請求項 1】 ゲート絶縁膜上に表面処理膜を形成する工程と、
前記表面処理膜上に有機半導体膜を形成する工程と、を含む有機トランジスタの製造方法であって、

前記表面処理膜を形成する前に、オゾン雰囲気下で前記ゲート絶縁膜に UV 照射を行う UV 照射処理工程を含むことを特徴とする有機トランジスタの製造方法。

【請求項 2】 前記 UV 照射処理工程は、オゾン濃度が 10～1000 ppm で、照射強度は少なくとも 0.01 mW/cm² 以上、照射時間は少なくとも 10 分以上で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の有機トランジスタの製造方法。

【請求項 3】 前記 UV 照射処理工程の後、表面処理膜が下記化学式に示す、少なくとも炭素数が 8 以上含む官能基を持つモノまたはトリクロロシラン化合物、モノまたはトリアルコキシシラン化合物、またはヘキサメチルジシラザンにより形成されることを特徴とする請求項 2 に記載の有機トランジスタ。

【化 1】



(R₁またはRは少なくとも炭素数 8 以上の官能基であり、水素、酸素、窒素、硫黄、またはハロゲンを含む。X は塩素、メトキシ基またはエトキシ基。X₁、X₂、X₃ は塩素、メトキシ基またはエトキシ基。R₂、R₃ は炭素数 1 以上のアルキル基。)

【請求項 4】 前記表面処理膜の形成後に、基板温度 40～70℃で有機半導体膜を蒸着することを特徴とする請求項 3 に記載の有機トランジスタの製造方法。

【請求項 5】 前記基板上にゲート電極と、表面処理されたゲート絶縁膜と

、有機半導体膜と、ソース・ドレイン電極と、を有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機トランジスタ。

【請求項 6】 前記有機半導体膜の移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機トランジスタの製造方法および有機トランジスタに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、有機トランジスタの製造においては、真空蒸着法やスピンコート法、キャスト法といったウエットプロセスにより、ゲート絶縁膜上に直接有機半導体膜を形成している（例えば、特許文献 1）。

【0003】

有機半導体素子の一例として、有機 M I S 型 T F T (thin film transistor) の構造について以下説明する。

【0004】

有機 M I S 型 T F T は、基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース・ドレイン電極、有機半導体膜を備えており、この有機 M I S 型 T F T を構成する各層の材質としては、ゲート電極には N i, C r, I T O 等が、ゲート絶縁膜には S i O₂, S i N など珪素化合物や金属の酸化物や窒化物が用いられる。また、有機半導体膜にはペンタセン等が、ソース・ドレイン電極には P d, A u 等が用いられる。

【0005】

ゲート絶縁膜の形成方法としては、無機材料の場合、R F (D C) スパッタ法や C V D 法などが多く用いられる。他に、良質な絶縁膜を均一にゲート電極上に形成するために、A l や T a といった誘電率の高い酸化物が得られる金属をゲート電極とし、陽極酸化という手法を用いる場合もある。

【0006】

例えば、ゲート絶縁膜として酸化シリコン、有機半導体としてペンタセンを用いた有機トランジスタの作成では、ペンタセン薄膜を真空蒸着法で直接ゲート絶縁膜上に形成している。

【0007】

ところで、移動度の高い良質な有機トランジスタを製造するには、ゲート絶縁膜上に有機半導体膜を形成する際の、ゲート絶縁膜と有機半導体膜との界面の密着性が重要となる。しかし、一般に SiO_2 などの金属酸化膜は表面エネルギーが高く、一般に疎水性である有機半導体はこれらの金属酸化膜に対する濡れ性が悪い。そこで、オクタデシルトリクロロシラン (OTS) やヘキサメチルジシラン (HMDS) などの表面処理剤でゲート絶縁膜の表面エネルギーを改質し、有機半導体のゲート絶縁膜に対する濡れ性を向上させる試みが行われている。

【0008】

【特許文献1】

特開 2001-94107号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の有機トランジスタの製造方法においては、ゲート絶縁膜である SiO_2 の表面には表面処理剤との反応に必要な水酸基が少なく、また均一に分布していないために、表面処理が均等に行われず、表面エネルギーにばらつきを生じ、従って高い移動度をもつ有機半導体膜が安定して形成できないという問題があった。

【0010】

本発明が解決しようとする課題としては、上述した従来の有機トランジスタの製造方法において生じている問題が一例として挙げられる。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の有機トランジスタの製造方法は、ゲート絶縁膜上に表面処理膜を形成する工程と、前記表面処理膜上に有機半導体膜を形成する工程と、を含む有機トランジスタの製造方法であって、前記表面処

理膜を形成する前に、オゾン雰囲気下で前記ゲート絶縁膜にUV照射を行うUV照射処理工程を含むことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明に係る実施の形態について図面に基づいて説明する。

本発明に係る有機トランジスタ製造方法は、有機半導体膜形成の前処理である表面処理を行う前に、予めオゾン雰囲気下でUV照射処理を行うことを特徴としており、これにより、ゲート絶縁膜表面の有機汚染物を除去し、また、ゲート絶縁膜の表面に表面処理剤と反応する水酸基を多数且つ均一に生成させるものである。以下、有機半導体の一例として有機MIS型TFETの例を挙げ詳細に説明する。

【0013】

図1は、本発明に係る実施の形態の有機トランジスタ製造方法で製造されたトップコンタクトタイプの有機MIS型TFETの構造を示した模式断面図である。

図1に示すように、有機MIS型TFET100は、基板11上にゲート電極12、ゲート絶縁膜13、有機半導体膜14、ソース・ドレイン電極15を備えている。

【0014】

また、基板11はガラスまたはプラスチック基板で、ゲート絶縁膜は、 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 で、ゲート電極12及びソース・ドレイン電極15は、タンタル、アルミ、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Au、As、Se、Te、Al、Cu、Ag、Mo、W、Mg、Zn等で構成することができるがこれらに限定されるものではない。また、上記の金属の合金でもよい。

【0015】

また、有機半導体膜14は、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリフェニレンビニレンなどの共役炭化水素ポリマー、およびこれらの共役炭化水素ポリマーのオリゴマーを含む誘導体、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフラン、ポリピリジン、ポリチエニレンビニレン等の共役複素

環式ポリマー、およびこれらの共役複素環式ポリマーのオリゴマーを含む誘導体等で構成することができる。

【0016】

すなわち、有機半導体膜としては、テトラセン、クリセン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、コロネンなど縮合芳香族炭化水素、及びこれらの誘導体、銅フタロシアニン、ルテチウムビスフタロシアニン等、ポルフィリンとフタロシアニン化合物の金属錯体も含まれる。

【0017】

次に、本発明の実施の形態における有機トランジスタの製造方法の一例を、工程図を参照して説明する。

図2は、本実施の形態に係るトップコンタクトタイプの有機MIS型TFTの製造方法を説明するための工程図である。

まず、公知の手法によりゲート電極12が形成されたシリコンウエハの基板11上に、熱酸化法によりSiO₂のゲート絶縁膜13を形成する(図2(a))

【0018】

次に、オゾン雰囲気下にてUV照射を行う(UV照射処理工程)。

その後、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)の原液にこの基板を浸漬して放置し、その後トルエンに浸漬し、超音波下で未反応のHMDSを除去し、乾燥させる(HMDS処理)。この時点でゲート絶縁膜上には、表面処理膜16が形成されている(図2(b))。

【0019】

次に、乾燥させた基板にペンタセンを蒸着させ、有機半導体膜14を形成する(図2(c))。次に、この基板に、金を蒸着させてソース・ドレイン電極15を形成し、トップコンタクトタイプの有機トランジスタ100が完成する(図2(d))。

【0020】

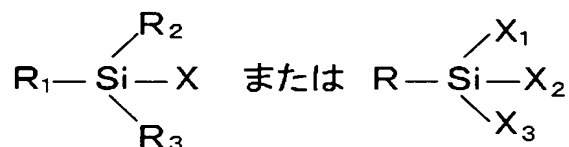
ここで、図2(c)に示す有機半導体膜14成膜時の基板温度について説明する。蒸着時の基板温度を上昇させると有機半導体の膜質がバルクから層状に変化して、有機トランジスタの移動度が上昇することは一般に知られており、基板温

度の制御により移動度を向上できる。しかし、逆に温度を上げ過ぎると膜に欠陥が増えて移動度が低下するため、蒸着は適切な基板温度範囲で行われなければならない。

【0021】

また、上記のUV照射処理工程の後に形成される表面処理膜16は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）以外にも、下記の化学式（化2）に示す、少なくとも炭素数が8以上含む官能基を持つモノまたはトリクロロシラン化合物、モノまたはトリアルコキシシラン化合物等を用いることができる。

【化2】



（R₁またはRは少なくとも炭素数8以上の官能基であり、水素、酸素、窒素、硫黄、またはハロゲンを含む。Xは塩素、メトキシ基またはエトキシ基。X₁、X₂、X₃は塩素、メトキシ基またはエトキシ基。R₂、R₃は炭素数1以上のアルキル基。）

【0022】

モノクロロシラン化合物としては、ジメチルオクチルクロロシラン、ジメチル2-（4-シクロヘキセニルエチル）クロロシラン、ジメチルβ-フェネチルトリクロロシラン、ジメチルクロロメチルフェニルエチルクロロシラン、ジメチルノニルクロロシラン、ジメチルヘプタデカフルオロデシルクロロシラン、ジメチルデシルクロロシラン、ジメチルドデシルクロロシラン、ジメチルテトラデシルクロロシラン、ジメチルオクタデシルクロロシラン、ジメチルエイコシルクロロシラン、ジメチルドコシルクロロシランなどが挙げられる。

【0023】

トリクロロシラン化合物としては、オクチルトリクロロシラン、2-（4-シクロヘキセニルエチル）トリクロロシラン、β-フェネチルトリクロロシラン、クロロメチルフェニルエチルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ドデシルト

リクロロシラン、テトラデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、エイコシルトリクロロシラン、ドコシルトリクロロシランなどが挙げられる。

【0024】

モノメトキシシラン化合物としては、ジメチルオクチルメトキシシラン、ジメチル 2-（4-シクロヘキセニルエチル）メトキシシラン、ジメチル β -フェネチルメトキシシラン、ジメチルクロロメチルフェニルエチルメトキシシラン、ジメチルノニルメトキシシラン、ジメチルヘプタデカフルオロデシルメトキシシラン、ジメチルデシルメトキシシラン、ジメチルドデシルメトキシシラン、ジメチルテトラデシルメトキシシラン、ジメチルオクタデシルメトキシシラン、ジメチルエイコシルメトキシシラン、ジメチルドコシルメトキシシランなどが挙げられる。

【0025】

トリメトキシシラン化合物としては、オクチルトリメトキシシラン、2-（4-シクロヘキセニルエチル）トリメトキシシラン、 β -フェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルフェニルエチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、エイコシルトリメトキシシラン、ドコシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0026】

モノエトキシシラン化合物としては、ジメチルオクチルエトキシシラン、ジメチル 2-（4-シクロヘキセニルエチル）エトキシシラン、ジメチル β -フェネチルエトキシシラン、ジメチルクロロメチルフェニルエチルエトキシシラン、ジメチルノニルエトキシシラン、ジメチルヘプタデカフルオロデシルエトキシシラン、ジメチルデシルエトキシシラン、ジメチルドデシルエトキシシラン、ジメチルテトラデシルエトキシシラン、ジメチルオクタデシルエトキシシラン、ジメチルエイコシルエトキシシラン、ジメチルドコシルエトキシシランなどが挙げられる。

【0027】

トリエトキシシラン化合物としては、オクチルトリエトキシシラン、2-(4-シクロヘキセニルエチル) トリエトキシシラン、 β -フェネチルトリエトキシシラン、クロロメチルフェニルエチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、エイコシルトリエトキシシラン、ドコシルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0028】

次に、具体的に本実施の形態の製造方法を用いて有機トランジスタを製造した実施例（実施例1～5）を挙げ、UV照射を行わなかった比較例との比較を行う。

【0029】

（実施例1～5）

図2（a）に示す工程において、公知の手法によりゲート電極12が形成されたシリコンウエハの基板11上に、熱酸化法により SiO_2 のゲート絶縁膜13を1100 Å形成した。

【0030】

図2（b）に示す工程において、上記の基板をオゾン雰囲気下にて20分間UV照射した。

その後、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）の原液にこの基板を浸漬して3時間放置し、その後トルエンに浸漬し、10分間超音波下で未反応のHMDSを除去し、乾燥させた（HMDS処理）。

なお、実施例5のみ上記HMDS処理を行わなかった。

【0031】

次に、図2（c）に示す工程において、乾燥させた基板に、真空度 2×10^{-6} torr、蒸着速度0.4～0.6 Å/sの条件でペンタセンを500 Å蒸着させ、有機半導体膜14を形成した。

このときの基板温度は、以下の温度で行った。

実施例 1 : 20℃

実施例 2 : 40℃

実施例 3 : 70℃

実施例 4 : 120℃

実施例 5 : 20℃

【0032】

次に、図 2 (d) に示す工程において、この基板に、真空度 2×10^{-6} torr、蒸着速度 $1.0 \sim 1.5 \text{ Å/s}$ の条件で金を 1000 Å 蒸着させてソース・ドレイン電極 15 を形成し、チャンネル長 $100 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 5.0 mm のトップコンタクトタイプの有機トランジスタ 100 を完成させた。

【0033】

(比較例)

図 2 (b) に示す工程において、UV 照射処理工程を行わなかったこと以外は、前述の実施例 1～4 の製造方法と同様にして製造を行った。なお、図 2 (c) に示す工程における基板温度は 40°C である。

【0034】

上述の実施例 1～4 および比較例で製造された有機半導体膜の移動度を測定した。以下の表 1 にその結果を示す。

【0035】

【表 1】

	基板温度	移動度	UV照射処理	HMDS処理
実施例 1	20℃	$0.47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	○	○
実施例 2	40℃	$0.52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	○	○
実施例 3	70℃	$0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	○	○
実施例 4	120℃	$0.32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	○	○
実施例 5	20℃	$0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	○	×
比較例	40℃	$0.21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	×	○

【0036】

ここで、有機半導体膜の移動度は、トランジスタのゲート電圧 -30 V における、ドレイン電流を測定し、ドレイン電流飽和領域において、次式から算出した

【0037】

【数1】

$$I_d = (\mu C W / 2 L) \times (V_g - V_{th})^2$$

【0038】

上式において、 I_d はドレイン電流、 μ はホール移動度、 C は絶縁膜の電気容量、 L はチャンネル長、 V_g はゲート電圧、 V_{th} はシュレシヨルド電圧である。

【0039】

表1に示した測定結果より、移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の有機トランジスタを製造するためには、基板温度が 40°C から 70°C の温度範囲で調整されることが望ましい。

【0040】

次に、本実施の形態の変形例として、有機トランジスタの他の一例であるボトムコンタクトタイプの有機MIS型TFETが挙げられる。図3にボトムコンタクトタイプの有機MIS型TFETの模式断面図を示す。

上記変形例の製造は、有機半導体膜14とソース・ドレイン電極15の形成順序を逆にすればよく、他の工程は前述の実施の形態と同様にして製造することができる。

【0041】

なお、上記実施の形態における有機半導体膜の成膜方法としては、抵抗加熱による真空蒸着法、複数の蒸発源を用いた共蒸着法、スパッタ法、CVD法等の方法を用いてもよい。

【0042】

また、有機半導体膜は単一の材料の薄膜だけではなく、ドーピングされた薄膜、複数の有機半導体材料を用いて多層化された薄膜等にしてもよい。

【0043】

以上述べたように、本実施の形態に係る有機トランジスタの製造方法は、ゲー

ト絶縁膜上に表面処理膜を形成する工程と、表面処理膜上に有機半導体膜を形成する工程と、表面処理膜を形成する前に、オゾン雰囲気下で前記ゲート絶縁膜にUV照射を行うUV照射処理工程を含むものである。

また、上記のUV照射処理工程は、オゾン濃度が $10 \sim 1000 \text{ ppm}$ で、照射強度は少なくとも 0.01 mW/cm^2 以上、望ましくは 0.05 mW/cm^2 以上で、照射時間は少なくとも10分以上で行うことが好ましい。

また、表面処理膜の形成後に、基板温度 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ で有機半導体膜を蒸着することが好ましい。また、有機半導体膜の移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

【0044】

これにより、本実施の形態に係る有機トランジスタの製造方法によれば、表面処理膜16を形成する前に、オゾン雰囲気下でゲート絶縁膜にUV照射を行うUV照射処理工程を含むことによって、このUV照射処理工程で表面処理に必要な水酸基をゲート絶縁膜表面に多数且つ均一に生成させるため、均質な表面処理が行われ、移動度の高い良質な有機半導体膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

トップコンタクトタイプの有機MIS型TFETの構造を示した模式断面図である。

【図2】

本発明の実施の形態における有機トランジスタであるトップコンタクトタイプの有機MIS型TFETの製造方法を説明するための工程図である。

【図3】

ボトムコンタクトタイプの有機MIS型TFETの構造を示した模式断面図である。

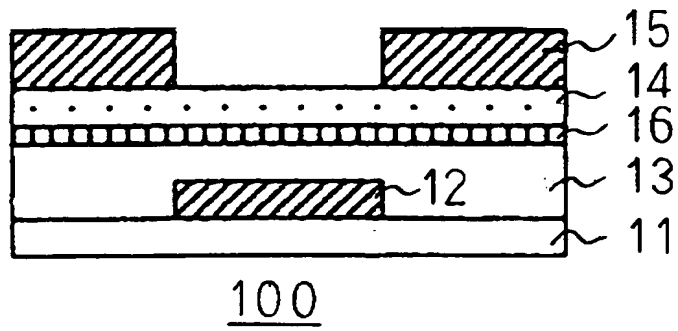
【符号の説明】

- 11 基板
- 12 ゲート電極
- 13 ゲート絶縁膜

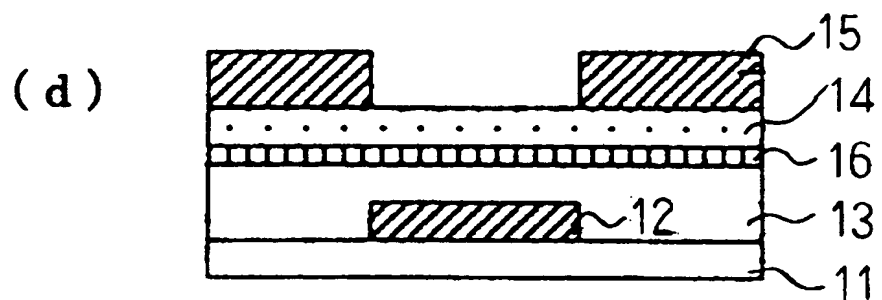
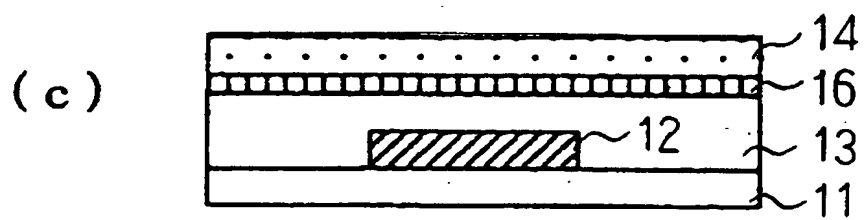
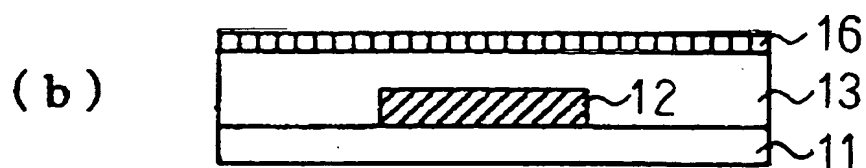
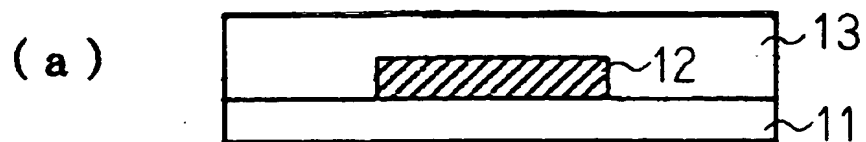
- 1 4 有機半導体膜
- 1 5 ソース・ドレイン電極
- 1 6 表面処理膜
- 1 0 0 有機MIS型TFT（トップコンタクトタイプ）
- 2 0 0 有機MIS型TFT（ボトムコンタクトタイプ）

【書類名】 図面

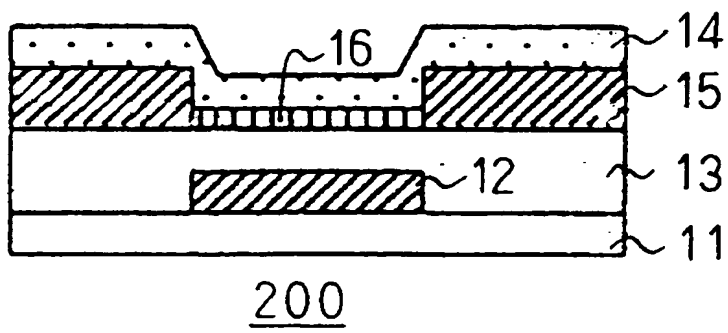
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 移動度の高い良質な有機半導体膜を有する有機トランジスタの製造方法を提供する。

【解決手段】 ゲート絶縁膜上に表面処理膜を形成する工程と、表面処理膜上に有機半導体膜を形成する工程と、を含む有機トランジスタの製造方法であって、表面処理膜を形成する前に、オゾン雰囲気下でゲート絶縁膜にUV照射を行うUV照射処理工程を含む。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-122623
受付番号	50300705012
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 4月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 1 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

氏 名

パイオニア株式会社